



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 158 011 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.11.2001 Patentblatt 2001/48

(51) Int Cl.7: **C08G 18/08**

(21) Anmeldenummer: 01103283.6

(22) Anmeldetag: 13.02.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• Mühlfeld, Horst
64689 Grasellenbach (DE)
• Schaubert, Thomas
69502 Hemsbach (DE)
• Wagener, Silke, Dr.
69469 Weinheim (DE)

(30) Priorität: 26.05.2000 DE 10025932

(71) Anmelder: Firma Carl Freudenberg
69469 Weinheim (DE)

(54) Polyurethan-Formkörper

(57) Die Erfindung betrifft einen Polyurethan-Formkörper, der frei von migrationsfähigen Nebenprodukten ist und eine hohe Lichtechtheit sowie eine verbesserte Temperaturstabilität aufweist.

Erfindungsgemäß ist ein solcher Polyurethan-Formkörper erhältlich durch Umsetzung

- a) eines oder mehrerer aliphatischer Polyole mit einem Molekulargewicht von 450 bis 6000 g/mol und einer OH-Zahl von 10 bis 235
- b) mit aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanate in einem Äquivalenzverhältnis des Diisocyanats zum Polyol von 1,2 : 1,0 bis 16,0 : 1,0,
- c) Diolen als Kettenverlängerungsmittel mit einem Molekulargewicht von 60 bis 450 g/mol, wobei die NCO-Kennzahl, gebildet aus dem mit 100 multiplizierten Quotienten der Äquivalenzverhältnisse von Isocyanatgruppen zur Summe der Hydroxylgruppen

von Polyol und Kettenverlängerungsmittel in einem Bereich von 90 bis 105 liegt und

d) einer zur Nachvernetzung geeigneten mindestens bifunktionellen Reaktionskomponente, die mit den endständigen OH-Gruppen der Polyurethankette sowie den aciden Wasserstoffatomen der Urethan-Gruppen reagieren und zu Verzweigungsreaktionen führen, wobei das durch Umsetzung aus den Komponenten a) bis c) in einer ersten Stufe gebildete thermoplastische Polyurethan mit 0,2 bis 25 Gewichtsteilen der Komponente d) bezogen auf 100 Gewichtsteile des thermoplastischen Polyurethans in einer zweiten Stufe homogen gemischt, zum Formkörper geformt und bei Temperaturen von 80 bis 240°C nachvernetzt ist.

EP 1 158 011 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Polyurethan-Formkörper, die eine hohe Lichtechtheit sowie eine verbesserte Temperaturstabilität aufweisen.

[0002] Aus den Dokumenten DE 26 58 136 und DE 42 03 307 sind thermoplastisch verarbeitbare Formmassen bekannt, die aus Gemischen verschiedener aliphatischer Polyole und 1,6-Hexamethylen-diisocyanat mit Kettenverlängerungsmitteln wie 1,4-Butandiol bestehen. Die dort beschriebenen Polyurethan-Formmassen können insbesondere zur Herstellung von Lebensmittelverpackungen, aber auch zur Herstellung von Folien für dekorative Anwendungen eingesetzt werden.

[0003] Allerdings ist der Einsatz der bekannten Polyurethan-Formmassen im Kraftfahrzeug-Innenbereich aufgrund der verschärften Forderungen der Automobilindustrie an die zur Herstellung der Armaturentafelhaute eingesetzten Materialien, wonach diese eine Narben- und Heißlichtstabilität bis mindestens 130°C besitzen sollen, nicht gewährleistet.

[0004] Auch eine Anwendung als Lebensmittelverpackung und als Formkörper für den hygienischen oder medizinischen Gebrauch ist hinsichtlich der Heißdampfsterilisierbarkeit nicht im ausreichenden Maße gegeben.

[0005] Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, einen Polyurethan-Formkörper, Verfahren zu seiner Herstellung sowie für seine Verwendung anzugeben, der eine hohe Heißlichtechtheit sowie eine verbesserte Wärmeformbeständigkeit aufweist.

[0006] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch den gattungsgemäß angegebenen Polyurethan-Formkörper gelöst, der in der in Anspruch 1 dargelegten Weise erhältlich ist.

[0007] Überraschender Weise wurde gefunden, daß aliphatische, lineare, langkettige, thermoplastische Polyurethane durch den Zusatz einer latent reaktiven Vernetzer-Komponente, die erst unter den Verarbeitungsbedingungen bei erhöhter Temperatur zu einem höhermolekularen, verzweigten Polyurethan führt, deutlich verbessert werden. Insbesondere weisen die erfindungsgemäßen Polyurethan-Formkörper eine höhere Temperatur- und Heißlichtstabilität sowie Wärmeformbeständigkeit auf, die sich in den nachfolgenden vorteilhaften Eigenschaften widerspiegeln:

- gute Verarbeitbarkeit in Thermoplast-Verarbeitungsverfahren wie Spritzgießen, Schmelzextrusion, Schmelzspinn-, Sinter- oder Schmelzklebverfahren,
- gutes Kristallisationsverhalten, insbesondere eine schnelle Rekristallisation für einen wirtschaftlichen Verarbeitungsprozeß in den vorgenannten Verfahren,
- hohe Zug-, Einreiß- und Weiterreißfestigkeit,
- gute elastische Eigenschaften,

[0008] Bevorzugte Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Polyurethan-Formkörper sind in den Ansprüchen 2 und 6 dargelegt.

[0009] Erfindungsgemäß werden die Polyurethan-Formkörper hergestellt, indem aus den Komponenten a) bis c) eine thermoplastische Polyurethan-Formmasse hergestellt und in Pulver- oder Granulatform mit der Komponente d) gut homogenisiert, die homogenisierte Masse zu einem Formkörper geformt und bei Temperaturen von 80 bis 240°C nachvernetzt wird. Die so hergestellten Polyurethan-Formkörper besitzen hohe Festigkeits- und gute elastische Eigenschaften und eine hohe Lichtechtheit. Weiterhin sind sie bis mindestens 150°C formstabil, d.h., sie zeigen keine Veränderungen der Narbenstabilität bei Verwendung als Oberflächenmaterialien.

[0010] Vorzugsweise werden die Polyurethan-Formkörper hergestellt, indem die Komponente d) in flüssiger, pastöser oder fester Form bei Raumtemperatur in einem Taumelmischer durch Auftrommeln auf die aus den Komponenten a) bis c) erhaltene thermoplastische Polyurethan-Formmasse aufgebracht wird. Die Lagerstabilität des Gemischs aus thermoplastischer Polyurethan-Formmasse und der Vernetzerkomponente d) ist abhängig von deren Reaktivität. So kann z.B. eine Mischung von einem flüssigen, aliphatischen Di- oder Triisocyanat als Vernetzerkomponente innerhalb von 24 Stunden Lagerzeit bei Raumtemperatur unter den gleichen Verarbeitungsbedingungen im Thermoplast-Verfahren verarbeitet werden, während Mischungen mit festen dimeren Isocyanaten oder Endgruppen blockierten Isocyanaten als Vernetzungskomponente über mehrere Monate bei Raumtemperatur lagerstabil sind. Die Verarbeitung des Gemischs aus den Komponenten a) bis c) erhaltene thermoplastische Polyurethan-Formmasse und der Vernetzerkomponente d) erfolgt in einem Thermoplast-Verfahren bei erhöhter Temperatur. Durch das gleichzeitige Aufschmelzen und Verfließen des thermoplastischen Polyurethans und der Vernetzungskomponente wird eine weitere innige Vermischung der Komponenten erzielt. Die Vernetzungskomponente wird bei den erhöhten Temperaturen aktiviert und es erfolgt eine Nachvernetzung der aktiven Wasserstoffgruppen über Urethanbindungen sowie Hydroxylgruppen. Die Umsetzung zum erfindungsgemäßen Polyurethan-Formkörper mit höherer Wärmeform-Beständigkeit ist je nach Reaktivität der Vernetzungskomponente sofort nach dem Verarbeitungsprozeß oder auch erst nach mehreren Tagen Lagerzeit abgeschlossen.

[0011] Bevorzugte Verwendungen sind in den Ansprüchen 8 bis 12 dargelegt.

[0012] Die erfindungsgemäß erhältlichen Polyurethan-Formkörper weisen wie die nachfolgend angegebenen Beispiele zeigen keine mechanischen oder verarbeitungstechnischen Nachteile gegenüber den bekannten, aliphatischen thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethan-Formmassen auf. In der erfindungsgemäßen Anwendung als Oberflächenmaterial besitzen sie

nachfolgenden Vorteile:

- trockener, lederartiger Griff,
- eine verbesserte Beständigkeit gegen Löse- und Reinigungsmittel,
- eine verringerte Kratzempfindlichkeit sowie
- eine verbesserte Abriebbeständigkeit.

[0013] Weiterhin zeigen die erfindungsgemäßen Polyurethan-Formkörper in ihrer Verwendung als Schmelzkleber oder Haftmassen für textile Anwendungen

- eine verbesserte Wasch- und Reinigungsbeständigkeit sowie
- eine verbesserte Adhäsion bei höheren Temperaturen.

[0014] Die erfindungsgemäßen Polyurethan-Formkörper können bei ihrer Herstellung noch mit bekannten Füll- und Zuschlagstoffen, Flamm- und Alterungsschutzmitteln sowie Verarbeitungshilfen und Pigmenten versetzt werden.

[0015] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Zusammensetzung der Mischung

[0016]

100,00 Gewichtsteile Polycaprolacton mit einem Molekulargewicht von 2000
und einer OH-Zahl von 56,0,
15,57 Gewichtsteile 1,6-Hexandiol,
30,00 Gewichtsteile 1,6-Hexamethyldiisocyanat

Herstellungsverfahren

1. Stufe

[0017] Polycaprolacton, 1,6-Hexandiol und 1,6-Hexamethyldiisocyanat werden unter Rühren in einem Reaktionskessel auf 80°C erwärmt. Durch die exotherme Reaktion steigt die Temperatur in etwa 12 Minuten auf 180°C an. Bei dieser Temperatur wird das Produkt auf eine Polytetrafluorethylen-Folie gegossen. Nach etwa 8 Stunden kann die entstandene Platte zu Granulat verarbeitet werden.

[0018] Das so erhaltene thermoplastische Polyurethan weist folgende Schmelzeigenschaften auf:

Schmelzpunkt: 160°C,
Schmelzindex nach DIN ISO 1133 bei 2,16 kg Belastung,
gemessen bei 170°C: 17 g/10 min,
gemessen bei 200°C: 60 g/10 min,

gemessen bei 220°C: 144 g/10 min.

2. Stufe

5 [0019]

100,00 Gewichtsteile des thermoplastischen Polyurethans aus Stufe eins werden mit 8,00 Gewichtsteilen eines Triisocyanats mit einem Molekulargewicht von 478 g/mol und einem Isocyanatgehalt von 16 Gew.% (Kondensationsprodukt von Hexymethyldiisocyanat mit Biuretstruktur) eine Stunde bei Raumtemperatur in einem Taumelmischer gemischt. Anschließend wird die noch gut rieselfähige, pulverige Masse nach dem bekannten Powder-Slush-Verfahren in einem offenen beheizten Werkzeug bei einer Temperatur von etwa 225°C zu einer 1 mm dicken Folie gesintert.

20 [0020] Folgende Eigenschaften wurden für dieses Material ermittelt:

Schmelzpunkt: 190°C,
Schmelzindex nach DIN ISO 1133 bei 2,16 kg Belastung,
gemessen bei 170°C: nicht meßbar,
gemessen bei 200°C: nicht meßbar,
gemessen bei 220°C: 8 g/10 min;
Wärmealterung eines Formteils in 500 Stunden bei 140°C: keine Veränderung an der Oberfläche, kein Verschmelzen der Narbenstruktur;
Heißlichtalterung in 500 Stunden bei 130°C: keine Verfärbung, keine Veränderung an der Oberfläche, kein Verschmelzen der Narbenstruktur

Beispiel 2

Stufe 1

40 [0021] Gemäß Stufe 1 des Beispiels 1 wurde ein thermoplastisches Polyurethan hergestellt.

Stufe 2

45 [0022]

100,00 Gewichtsteile des thermoplastischen Polyurethans aus Stufe eins werden mit 10,00 Gewichtsteilen eines dimeren Isocyanats auf Basis von Isophorondiisocyanat mit Uretidionstruktur und einem Isocyanatgehalt von 16 Gew.% wurden analog Beispiel 1 umgesetzt.

55 [0023] Folgende Eigenschaften wurden für dieses Material ermittelt:

Schmelzpunkt: 190 bis 195°C,
Schmelzindex nach DIN ISO 1133 bei 2,16 kg Be-

lastung,
gemessen bei 170°C: nicht meßbar,
gemessen bei 200°C: nicht meßbar,
gemessen bei 220°C: 65 g/10 min;
Wärmealterung eines Formteils in 500 Stunden bei 140°C: keine Veränderung an der Oberfläche, kein Verschmelzen der Narbenstruktur;
Heißlichtalterung in 500 Stunden bei 130°C: keine Verfärbung, keine Veränderung an der Oberfläche, kein Verschmelzen der Narbenstruktur

Beispiel 3

Stufe 1

[0024] Gemäß Stufe 1 des Beispiels 1 wurde ein thermoplastisches Polyurethan hergestellt.

Stufe 2

[0025] 100,00 Gewichtsteile des thermoplastischen Polyurethans aus Stufe eins werden mit 3,00 Gewichtsteilen Paraformaldehyd wurden analog Beispiel 1 umgesetzt.

[0026] Folgende Eigenschaften wurden für dieses Material ermittelt:

Schmelzpunkt: nicht mehr aufschmelzbar,
Schmelzindex nach DIN ISO 1133 bei 2,16 kg Belastung,
gemessen bei 170°C: nicht meßbar,
gemessen bei 200°C: nicht meßbar,
gemessen bei 220°C: nicht meßbar;
Wärmealterung eines Formteils in 500 Stunden bei 140°C: keine Veränderung an der Oberfläche, kein Verschmelzen der Narbenstruktur;
Heißlichtalterung in 500 Stunden bei 130°C: keine Verfärbung, keine Veränderung an der Oberfläche, kein Verschmelzen der Narbenstruktur

Vergleichsbeispiel

[0027] Als Vergleichsbeispiel dient ein thermoplastisches Polyurethan, welches gemäß Stufe 1 des Beispiels 1 erhalten wurde.

[0028] Das Vergleichsmaterial zeigte einen niedrigeren Schmelzpunkt und den meßbare Schmelzindizes für den gesamten gemessenen Temperaturbereich sowie bei der Wärme- und Heißlichtalterung Veränderungen an der Oberfläche und der Narbenstruktur ab 120°C.

Patentansprüche

1. Polyurethan-Formkörper, erhältlich durch Umsetzung

a) eines oder mehrerer aliphatischer Polyole mit einem Molekulargewicht von 450 bis 6000 g/mol und einer OH-Zahl von 10 bis 235

b) mit aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanate in einem Äquivalenzverhältnis des Diisocyanats zum Polyol von 1,2 : 1,0 bis 16,0 : 1,0, c) Diolen als Kettenverlängerungsmittel mit einem Molekulargewicht von 60 bis 450 g/mol, wobei die NCO-Kennzahl, gebildet aus dem mit 100 multiplizierten Quotienten der Äquivalenzverhältnisse von Isocyanatgruppen zur Summe der Hydroxylgruppen von Polyol und Kettenverlängerungsmittel in einem Bereich von 90 bis 105 liegt und

d) einer zur Nachvernetzung geeigneten mindestens bifunktionellen Reaktionskomponente, die mit den endständigen OH-Gruppen der Polyurethankette sowie den aciden Wasserstoffatomen der Urethan-Gruppen reagieren und zu Verzweigungsreaktionen führen, wobei das durch Umsetzung aus den Komponenten a) bis c) in einer ersten Stufe gebildete thermoplastische Polyurethan mit 0,2 bis 25 Gewichtsteilen der Komponente d) bezogen auf 100 Gewichtsteile des thermoplastischen Polyurethans in einer zweiten Stufe homogen gemischt, zum Formkörper geformt und bei Temperaturen von 80 bis 240°C nachvernetzt ist.

2. Polyurethan-Formkörper nach Anspruch 1, erhältlich durch die Verwendung von Polyadipaten auf Basis von Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propan-1,2-diol, Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol und Kombinationen dieser Glykole, Polycaprolactone, Polycarbonate, Polytetrahydrofuran oder Kombinationen daraus sowie Copolymere der entsprechenden Monomeren oder Gemische aus den genannten Polymeren als Polyolkomponente a).

3. Polyurethan-Formkörper nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, erhältlich durch die Verwendung von Hexamethylen-diisocyanat, Methylpentamethylen-diisocyanat, Ethyl-butylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Cyclohexan-diisocyanat, Methyl-cyclohexan-diisocyanat und/oder Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomeren-gemische als Komponente b).

4. Polyurethan-Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, erhältlich durch die Verwendung von Ethandiol, Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Cyclohexandiol, und/oder Polytetramethylenglykole als Komponente c).

5. Polyurethan-Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, erhältlich durch die Verwendung von

aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di-, Tri- und/oder Polyisocyanaten, Isocyanate mit Allophanat-, Biuret- oder Uretidion-Struktur mit freien oder blockierten Isocyanatgruppen auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat, Isophoron-diisocyanat und/oder Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie Polyurethan-Prepolymere auf Basis aliphatischer und cycloaliphatischer Diisocyanate mit freien und/oder blockierten Isocyanatgruppen als Komponente d).

- 5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
6. Polyurethan-Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, erhältlich durch die Verwendung von Paraformaldehyd, Melaminformaldehyd, Bisoxazoline und/oder Epoxidharzen als Komponente d).
7. Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan-Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** aus den Komponenten a) bis c) in einer ersten Stufe eine thermoplastische Polyurethan-Formmasse hergestellt und in Pulver- oder Granulatform in einer zweiten Stufe mit der Komponente d) gut homogenisiert, die homogenisierte Masse zu einem Formkörper geformt und bei Temperaturen von 80 bis 240°C nachvernetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Komponente d) in flüssiger, pastöser oder fester Form bei Raumtemperatur in einem Taumelmischer durch Auftrommeln auf die aus den Komponenten a) bis c) in der ersten Stufe erhaltene thermoplastische Polyurethan-Formmasse aufgebracht wird.
9. Verwendung eines Polyurethan-Formkörpers erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Oberflächenmaterialien für den Einsatz im Kraftfahrzeug-Innenbereich.
10. Verwendung eines Polyurethan-Formkörpers erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Verpackung von Lebensmitteln.
11. Verwendung eines Polyurethan-Formkörpers erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Formkörpern und Folien für hygienische und medizinische Anwendungen.
12. Verwendung eines Polyurethan-Formkörpers erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Schmelzklebern und Haftmassen für textile Anwendungen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 10 3283

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 922 719 A (BASF) 16. Juni 1999 (1999-06-16) * Seite 3, Zeile 12 - Seite 5, Zeile 4; Ansprüche 1-11; Tabelle 1 *	1-5	C08G18/08
X	DE 41 15 508 A (INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE DER POLYMERE) 12. November 1992 (1992-11-12) * Seite 2, Zeile 46 - Seite 3, Zeile 49; Ansprüche 1-4; Beispiele *	1	
A	EP 0 417 581 A (BAYER) 20. März 1991 (1991-03-20) * Seite 2, Zeile 21 - Seite 3, Zeile 20; Ansprüche 1,5; Beispiel 2 *	1	
A	EP 0 012 414 A (BAYER) 25. Juni 1980 (1980-06-25) * Seite 3, Zeile 12 - Seite 12, Zeile 18 * * Ansprüche 1-5; Beispiel 18 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenon		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		17. September 2001	Bourgonje, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 (03.92) (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 3283

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17-09-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 922719	A	16-06-1999	DE	19754601 A1	24-06-1999
			EP	0922719 A1	16-06-1999
DE 4115508	A	12-11-1992	DE	4115508 A1	12-11-1992
EP 417581	A	20-03-1991	DE	3930838 A1	28-03-1991
			DE	59007621 D1	08-12-1994
			EP	0417581 A2	20-03-1991
			US	5455312 A	03-10-1995
			US	5536781 A	16-07-1996
EP 12414	A	25-06-1980	DE	2854386 A1	03-07-1980
			DE	2961331 D1	14-01-1982
			EP	0012414 A1	25-06-1980
			JP	1474460 C	18-01-1989
			JP	55084315 A	25-06-1980
			JP	63024024 B	19-05-1988
			US	4261946 A	14-04-1981

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82